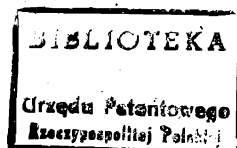


Warszawa, dnia 15 maja 1952 r.

CO7d 5/30



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34444

Kl. 12 q, 24

Eaton Laboratories, Inc.

(Norwich, New York, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania semikarbazonu aldehydu 5-nitro-2-furanowego

Udzielono z mocą od dnia 14 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 19 lipca 1946 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy nitrofuranu i podaje ulepszony sposób wytwarzania semikarbazonu aldehydu 5-nitro-2-furanowego.

Semikarbazony aldehydów wytwarzano dotychczas przez reakcję aldehydu z chlorowodorkiem semikarbazyny w roztworze zbuforowanym solą taką, jak octan sodu. Zastosowanie tego sposobu do wytwarzania semikarbazonu aldehydu 5-nitro-2-furanowego wymaga wytworzenia aldehydu 5-nitro-2-furanowego. Osiąga się to przez hydrolizę dwuocetanu 5-nitro-furfuralu.

Wytwarzanie dwuocetanu 5-nitrofurfuralu jest znane [Gilman i Wright J. A.C. S. 52, 2550, 4165, (1930)].

Hydrolizę tego związku opisał Gilman w J.A. C.S. 52, 2552, (1930). Hydroliza wymaga zastosowania 35%-owego kwasu siarkowego w wysokiej temperaturze w obecności dwutlenku węgla. Produkt hydrolizy wyciąga się stosunkowo dużymi ilościami eteru, wyciągi eterowe osusza, a rozpuszczalnik usuwa przez destylację. Otrzymuje się brunatny produkt, który oczyszcza się przez destylację i krystalizację w warunkach

wymagających wielkich ostrożności. Wydajność produktu wynosi około 75%.

Obecnie stwierdzono, że dwuocetan 5-nitrofurfuralu można bezpośrednio poddawać reakcji z chlorowodorkiem semikarbazyny, otrzymując semikarbazon aldehydu 5-nitro-2-furanowego. Wobec tego hydroliza dwuocetanu 5-nitrofurfuralu, jako osobne stadium, może być pominięta.

Wynalazek usuwa znaczne koszty dotychczasowego sposobu, pozwala zaoszczędzić czas potrzebny do zhydrolizowania dwuocetanu 5-nitrofurfuralu, a jednocześnie pozwala otrzymywać znacznie wyższą wydajność semikarbazonu aldehydu 5-nitro-2-furanowego.

Zgodnie z wynalazkiem dwuocetan 5-nitrofurfuralu oraz chlorowodorek semikarbazyny miesza się i ogrzewa w obecności wody i katalizatora, przy czym tworzy się semikarbazon aldehydu 5-nitro-2-furanowego.

Jako katalizator stosuje się mocny kwas mineralny, najkorzystniej siarkowy. Innymi kwasami, które można użyć, są kwas azotowy, solny i fosforowy. Stężenie kwasu w mieszaninach reakcyj-

nych może być bardzo małe. Stwierdzono, że łagodny przebieg reakcji można osiągnąć już w obecności zaledwie 1% katalizatora, zaleca się jednak stosować około 5% katalizatora. Katalizatora dodaje się do odpowiedniej ilości wody, jaka jest potrzebna do rozpuszczenia użytego chlorowodoru semikarbazydu.

Do roztworu chlorowodoru semikarbazydu w wodzie dodaje się dwuocian aldehydu 5-nitro-2-furanowego, poczym całość ogrzewa się, mieszając, do temperatury 80 — 90°C. W tej temperaturze rozpoczyna się reakcja, poczym zachodzi ona dalej bez ogrzewania z zewnątrz. Reakcję można rozpoczynać w temperaturze 90°C, lecz w tym przypadku jest ona zbyt energiczna i trudna do kontrolowania. Po zakończeniu reakcji temperatura mieszaniny reakcyjnej opada poniżej 75°C. Wtedy mieszaninę reakcyjną można ostudzić i przesączyć.

Stwierdzono, że reakcja przebiega łatwiej w obecności alkoholu etylowego. Dodatek około 1 części alkoholu etylowego na 8 części wody daje dobre wyniki.

Przykład poniższy obrazuje praktyczne wykonanie wynalazku.

Przykład. W 5 litrowej kolbie zaopatrzonej w mieszałko, termometr i chłodnicę zwrotną miesza się 1700 cm³ wody 200 cm³ alkoholu etylowego i 100 cm³ (184,0 g) kwasu siarkowego. Do tego roztworu dodaje się następnie 111,5 g chlorowodoru semikarbazydu i 243 g dwuocianu 5-nitrofurfuralu. Całość ogrzewa się mieszając w kąpeli

wodnej do temperatury 85°C. Następnie przerywa się ogrzewanie i stale mieszając pozwala zachodzić reakcji do chwili kiedy temperatura opadnie do 75°C (wymaga to około 1 godziny), po czym mieszaninę reakcyjną studzi się do 20°C i odsąca. Otrzymane kryształy przemywa się 800 cm³ zimnej wody, a następnie 200 cm³ alkoholu etylowego. Kryształy suszy się w temperaturze otoczenia w ciągu 1/2 godziny, a następnie pozostawia w temperaturze 50°C do następnego dnia. Wydajność produktu wynosi 194 g czyli 98%.

Zastrzerzenia patentowe

1. Sposób wytwarzania semikarbazonu aldehydu 5-nitro-2-furanowego, znamienny tym, że dwuocian 5-nitrofurfuralu poddaje się reakcji z roztworem wodnym chlorowodoru semikarbazydu w obecności katalizatora, przy czym składniki te ogrzewa się do temperatury 80 — 90°C w celu zapoczątkowania reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się mocny kwas mineralny w ilości do 5%.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się kwas siarkowy, azotowy, solny lub fosforowy.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór wodny chlorowodoru semikarbazydu zawierający na 8 części wody, 1 część alkoholu etylowego.

Eaton Laboratories, Inc.

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy